

**Poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén amfifil kotérhálók
előállítás, szerkezeti jellemzése és nanohibridjeik**

Doktori értekezés tézisei

Mezey Péter

Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar
Kémia Doktori Iskola

Szintetikus kémia, anyagtudomány, biomolekuláris kémia program

Doktori Iskola vezetője: Dr. Inzelt György, egyetemi tanár

Programvezető: Dr. Perczel András, egyetemi tanár

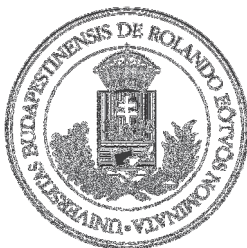
Témavezető: Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár

Budapest
2009

**Poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén amfifil kotérhálók
előállítása, szerkezeti jellemzése és nanohibridjeik**

Doktori értekezés tézisei

Mezey Péter



Budapest
2009

I. Bevezetés, célkitűzések

Az amfifil kotérhálók a polimer kémia egyik viszonylag új, egyedi tulajdonságokkal rendelkező anyagsaládja. Első előállításuk óta számos típusát hozták már létre, és immár mindennapjaink részét képezik kontaktlencsék formájában. Az amfifil kotérhálók különlegessége felépítésükben rejlik. Mindig többkomponensű rendszerek alkotják, melyekben hifofil (poláros jellegű) és hidrofób (apoláros jellegű) polimerláncok vannak kémiai kötéssel összekapcsolva. Ebből fakadóan ezek az anyagok egyedi szerkezettel és tulajdonságokkal bírnak. Jelenleg is intenzív kutatómunka folyik a világ számos pontján, mely az amfifil polimer kotérhálók szintézisére, szerkezetük és tulajdonságaik felderítésére irányul, valamint újabb alkalmazási lehetőségeiket keresik ezeknek a speciális anyagoknak. Ezek között említhetem a különféle biológiai, illetve orvosi biológiai, biokatalízis, különleges bevonatok és membránok területén zajló törekvéseket.

Munkámban olyan amfifil kotérhálóból álló mintasorozat előállítását céloztam meg, mely hidrofíl komponensként poli(*N,N*-dimetil-akrilamidot), hidrofób polimerként pedig poliizobutilént tartalmaz. A minták összetételét széles tartományban választottam meg. Az elkészült kotérhálókat ezután különféle analitikai vizsgálatoknak vetettem alá, hogy megállapítsam pontos összetételüket, duzzadási viselkedésüket, valamint szerkezetüket behatóan tanulmányozzam. A duzzadási vizsgálatokat elvégeztem poláros (víz) és apoláros (*n*-heptán) oldószerekben egyaránt. A kotérháló sorozat szerkezetét részletesen tanulmányoztam többféle nagy hatékonyságú, modern mérőberendezéssel. További célkitűzéseimet a kapott eredmények értékelésének fényében alakítottam ki. A poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-/*l*-poliizobutilén (az "*l*" az angol "*linked by*" kifejezést rövidíti) amfifil kotérhálók nanoszerkezetét olyan módon igyekeztem kiaknázni, hogy a kotérháló egyik fázisát nanoreaktorként felhasználva szerves-szervetlen ún. nanohibrid anyagokat hozzak létre. Célul tűztem ki egyrészt fém nanoezüstöt tartalmazó amfifil kotérháló előállítását, valamint olyan nanohibrid szintézisét, mely nanoméretű TiO₂ kristályokat tartalmaz. Kísérletet terveztem annak igazolására, hogy az így nyert új nanohibrid anyagok előnyös tulajdonságokkal rendelkeznek, és alkalmasak gyakorlati célú felhasználásra. A nanoezüstöt tartalmazó amfifil kotérhálót katalitikus modellreakcióban vizsgáltam.

Doktori értekezésem elsődleges célkitűzése tehát a poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-/*l*-poliizobutilén alapú amfifil kotérhálók előállítása, szerkezetük mélyreható tanulmányozása, valamint a feltárt anyagszerkezet egyedi jellemzőit felhasználva teljesen új, amfifil kotérhálók

alapuló szerves-szervetlen nanohibrid anyagok létrehozása, vizsgálata, illetve alkalmazási lehetőségeinek tanulmányozása volt.

II. Alkalmazott kísérleti módszerek

A poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén amfifil kotérháló sorozatot poliizobutilén makromonomer és *N,N*-dimetil-akrilamid monomer szabad gyökös kopolimerizációjával állítottam elő. Az ehhez szükséges poliizobutilén makromonomert kvázielő karbokationos polimerizációval állítottam elő, melyhez a bifunkciós iniciátort is magam szintetizáltam. A poliizobutilén analízisét géppermeációs kromatográfias módszerrel (GPC) valamint ¹H-NMR spektroszkópiával végeztem. A kotérhálók előállításakor szükséges volt az inert atmoszféra biztosítása, ennek érdekében egy speciális teflonból készült moldot használtam. A kotérháló mintákat metanollal majd hexánnal extraháltam, majd duzzadási tulajdonságaikat vízben, illetve *n*-heptánban történő duzzasztással gravimetriásan határoztam meg. A minták pontos összetételének meghatározása elemanalízissel történt.

Az amfifil kotérhálók szerkezetét többféle módszerrel vizsgáltam. A termikus analízist differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC), a nanofázisos szerkezet vizsgálatát pedig kisszögű röntgenszórással (SAXS) és fázis módban működő atomerő mikroszkópiával (AFM) végeztem. A fémmezüstöt, illetve kristályos TiO₂-t tartalmazó nanohibrid anyagok előállításához az amfifil kotérhálókat nanoreaktorként alkalmaztam. Ennek során a kotérháló hidrofil fázisát szelektíven duzzasztva a reagenseket a kotérháló nanofázisaiba juttattam, a reakció így ezekben a fázisokban játszódott le. A keletkezett nanoezüstöt tartalmazó nanohibrideket egyrészt transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM), másrészt UV-VIS spektrofotometriával vizsgáltam. A TiO₂ tartalmú nanohibrid anyagok esetén szintén TEM vizsgálatot végeztem.

Elvégeztem a nanoezüstöt tartalmazó amfifil kotérhálók alkalmazhatóságának vizsgálatát egy katalitikus modellreakcióban, ahol a nanoezüst redukációs folyamatban katalizátorként funkcionált. A folyamatot in situ módon UV-VIS spektrofotometria segítségével követtem nyomon.

III. Tudományos eredmények

1.

Sikeresen állítottam elő poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén amfifil kotérhálók ből álló mintasorozatot széles összetétel tartományban. A mintasorozatban a poliizobutilén tartalom 38 és 82 m/m% között változik. A kotérhálók amfifil karakterét duzzadási kísérletekkel igazoltam. Ennek során a minták egyensúlyi duzzadási fok értékeit meghatároztam vízben és *n*-heptánban. Az eredményekből látható, hogy a duzzadási fok értékek mindkét oldószer esetén az összetétel egyértelmű függvényei. Növekvő poliizobutilén tartalom mellett a duzzadási fok *n*-heptánban nő, vízben pedig csökken.

2.

A poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén amfifil kotérhálók fázisszerkezetét termikus analízissel vizsgáltam (DSC). A DSC görbék minden minta esetén két jól elkülönült üvegesedési hőmérséklet (T_g) érték jelenlétét mutatják. Ez egyértelműen azt igazolja, hogy a kotérhálók fázisai nem keverednek egymással, azaz fázisszeperált szerkezettel rendelkeznek.

3.

A kotérhálók morfológiájának felderítése atomerő mikroszkópos (AFM) vizsgálatokkal történt. A fázis módú AFM felvételek kiértékeléséből kiderült, hogy az elkülönült fázisok minden esetben a nanométeres tartományba esnek. A kotérhálókról ezek alapján elmondható, hogy nanofázis-szeperált morfológiával rendelkeznek. Az összetételi tartomány közepén elhelyezkedő minták (44 és 54 m/m% poliizobutilén) esetén megfigyelhető a poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén amfifil kotérhálók legkülönlegesebb fázisszerkezete, melyeknél mindkét fázis önmagában folytonos fázist képez. Ezt a különleges szerkezetet kofolytonos szerkezetnek hívjuk. A többi minta esetén a nagyobb arányban jelenlévő fázis összefüggő mátrixot alkot, míg a másik fázis ebben diszpergálva helyezkedik el.

4.

A kotérhálók szerkezetét vizsgáltam kisszögű röntgenszórással (SAXS) is. A SAXS eredmények azt mutatják, hogy száraz állapotban a kotérhálók szerkezetében rövidtávú rendezettség figyelhető meg. Ezt egyértelműen igazolja a szórási maximumok helyzete, valamint egyes esetekben magasabb rendű maximumok megjelenése is. A számolt doménméretek a 7-15 nm tartományba esnek. A vizsgálatokat elvégeztük duzzadt állapotban

is, ekkor a mintákat a mérést megelőzően vízben megduzzasztottuk. Az így elvégzett mérések rendkívül fontos eredményekkel szolgáltak. Kiderült, hogy a kotérhálók nanoméretű fázisai még duzzadt állapotban is megőrzik nanofázis-szeparált szerkezetüket, a fázismérések pedig egyik esetben sem lépik túl a 20 nm értéket.

5.

Az amfifil kotérhálók szerkezeti vizsgálatainak eredményeit újszerű módon hasznosítottuk. Köszönhetően a teljesen eltérő karakterű (filicitású) összetevőknek, a kotérháló hidrofil fázisait mintegy falként veszik körül az erősen hidrofób poliiizobutilén fázisok, és a fázisok mérete nem haladja meg a 20 nanométert vízben duzzadt állapotban sem. Megfelelő reagenseket juttatva a kotérháló duzzasztott hidrofil fázisába, a reakciótér maga a hidrofil fázis, mely így nanoreaktorként viselkedik.

6.

A nanoreaktor elv gyakorlati alkalmazhatóságát kétféle rendszerben demonstráltam. A poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén amfifil kotérháló hidrofil fázisába szelektív duzzasztással vizes ezüst-nitrát oldatot juttattam. A kotérhálót ezután dimetil-formamidos közegbe helyeztem, amely a kotérhálóba behatolva reagált az ezüst-nitráttal és fémézüst kiválását eredményezte. Az ezüsttartalmú kotérhálót transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) módszerrel vizsgálva kiderült, hogy a kotérháló belsejében ~20 nm méretű ezüst nanorészecskék jelentek meg. Ezüst nanorészecskék jelenlétére utal a minták UV-VIS spektruma is, melyen 420 nm környékén jelentkező abszorpciós csúcs látható. Ez a nanoméretű fémrészecskékre jellemző felületi plazmon rezonancia (SPR) eredménye.

7.

A nanoezüstöt tartalmazó amfifil kotérhálót katalitikus modell reakcióban vizsgáltam. A 4-nitrofenol NaBH_4 -gyel történő redukcióját a nanoméretű fémézüst katalizálja, melyet sikeresen hajtottam végre az amfifil kotérhálóból készített nanohibrid anyaggal. A folyamatot UV-VIS spektrofotometriásan követtem a 4-nitrofenol elnyelési csúcsának intenzitás-csökkenésével. A spektrumok igazolták, hogy a redukciós folyamat lejátszódik, és ez megismételhető egy második katalitikus ciklus során is. Így a nanoezüstöt tartalmazó amfifil kotérháló katalitikus folyamatokban történő alkalmazása bizonyítást nyert.

8.

A nanoreaktor elvét egy másik példán is alkalmaztam. Az amfifil kotérháló hidrofil fázisát ebben az esetben titán-tetrabutoxid alkoholos oldatával duzzasztottam, majd vizes közegben lejátszódott a titánvegyület hidrolízise a szol-gél eljárásnak megfelelően. Az amfifil kotérhálót ezután hőkezelésnek vettem alá, majd elvégeztem a szerkeztvizsgálatot TEM segítségével. A TEM felvételek tanúsága szerint a kotérháló fázisaiban nanokristályos TiO_2 jelent meg. A TEM készülékkel végzett elektrondiffrakciós mérés azt is bizonyította, hogy a TiO_2 három kristálymódosulata közül anatózt sikerült előállítani.

IV. Következtetések

Munkám során tanulmányoztam az előállított poli(*N,N*-dimetil-aktilamid)-*l*-poliizobutilén amfifil kotérhálók alapvető tulajdonságait és duzzadási viselkedését. Behatóan vizsgáltam a kotérháló minták szerkezetét, melyekből számos lényeges következtetés vonható le. A poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén amfifil kotérhálók fázissszevárált szerkezettel rendelkeznek. A szerkezeti vizsgálatok azt is kimutatták, hogy a szeparált fázisok mérete a nanométeres tartományban található, vagyis ezek a kotérhálók nanofázis-szeparált morfológiával rendelkeznek.

A vázolt szerkezeti sajátosságok felhasználásával készített nanoezüstöt és TiO_2 nanokristályokat tartalmazó nanohibrid anyagok vizsgálatából kiderül, hogy az ilyen különleges morfológiával rendelkező amfifil kotérhálók alkalmasak különféle nanohibrid anyagok előállításra. Ennek során az amfifil kotérhálók fázisait nanoreaktorként hasznosíthatjuk, a polimer ugyanis a hibrid anyag templátjaként vesz részt a szervetlen nanorészecskék kialakításában. Ezek az újszerű vizsgálatok rámutatnak arra, hogy az amfifil kotérhálók igen sokféle speciális összetételű és tulajdonságú nanohibrid anyag létrehozásához lehetnek alkalmasak mátrixként.

V. Publikációs lista

1. P. Mezey, A. Domján, B. Iván, R. Thomann, R. Mülhaupt: Morphology studies and potential applications of poly(*N,N*-dimethyl acrylamide)-*l*-polyisobutylene amphiphilic polymer conetworks
Proceedings: International Symposium on Polymer Conetworks, Gels and Membranes Sciences, Technology and Applications, IMEC CRC HAS, Budapest, pp 80-82, 2005
2. A. Domján, G. Erdődi, P. Mezey, B. Iván, M. Wilhelm, R. Graf, H. W. Spiess, J. Gutmann: Structure and morphology of the amphiphilic conetworks: NMR and X-Ray scattering studies
Proceedings: International Symposium on Polymer Conetworks, Gels and Membranes Sciences, Technology and Applications, IMEC CRC HAS, Budapest, pp 44-48, 2005
3. P. Mezey, A. Domján, B. Iván, R. Thomann and R. Mülhaupt
Morphology studies and potential applications of poly(*N,N*-dimethyl acrylamide)-*l*-polyisobutylene amphiphilic polymer conetworks
Proceedings: Nanotechnology 2007: Technical Proceedings of the 2007 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Volume 2, pp 132-135, 2007
4. P. Mezey, A. Domján, B. Iván, R. Thomann, R. Mülhaupt
Novel organic-inorganic nanohybrids based on poly(*N,N*-dimethyl acrylamide)-*l*-polyisobutylene amphiphilic polymer conetworks
Proceedings: Nanotechnology 2008: Life Sciences, Medicine & Bio Materials - Technical Proceedings of the 2008 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Volume 2, pp 715-718, 2008
5. B. Iván, Cs. Fodor, G. Kali, P. Mezey, R. Thomann, R. Mülhaupt: Nanophasic amphiphilic conetworks and new nanohybrids therefrom
Polym. Mater. Sci. Eng. 100, 267-268 (2009)
6. B. Iván, A. Domján, G. Erdődi, Cs. Fodor, M. Haraszti, G. Kali, P. Mezey, Á. Szabó, S. L. Szabó, I. Szalai, R. Thomann, R. Mülhaupt: Smart nanostructured amphiphilic polymer conetworks
Polym. Mater. Sci. Eng., 101, 925-926 (2009)
7. P. Mezey, A. Domján, B. Iván, R. Thomann, R. Mülhaupt: Silver nanoparticle containing poly(*N,N*-dimethyl acrylamide)-*l*-polyisobutylene amphiphilic polymer conetworks
Poly. Mater. Sci. Eng. 101, 1512-1513 (2009)

8. P. Mezey, R. Thomann, B. Iván, R. Mülhaupt
Atomic force microscopy investigations of the nanophasic morphologies of poly(*N,N*-dimethyl acrylamide)-*l*-polyisobutylene conetworks
közlésre beküldve
9. P. Mezey, R. Thomann, B. Iván, R. Mülhaupt
Silver nanoparticles formation in poly(*N,N*-dimethyl acrylamide)-*l*-polyisobutylene conetworks as nanotemplates
közlésre beküldve
10. P. Mezey, A. Domján, B. Iván, P. Németh, R. Thomann, R. Mülhaupt: Amphiphilic conetwork as matrix polymer for synthesizing novel nanohybrid materials
Polym. Mater. Sci. Eng., 102 (2010) *megjelenés alatt*

VI. Konferenciaelőadások listája

1. Mezey P., Domján A., Iván B., Thomann R., Mülhaupt R.: Poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén amfifil polimer kotérhálók szerkezetének vizsgálata és nanoreaktorként történő alkalmazásuk
MTA Kémiai Kutatóközpont, Kutatóközponti Tudományos Napok, Budapest, 2005. június 1-2.
2. Mezey P., Domján A., Iván B., R. Thomann, R. Mülhaupt: Poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén amfifil polimer kotérhálók szintézise és nanoszerkezetű morfológiájának analízise
Vegyészkonferencia 2005, Hajdúszoboszló, 2005. június 28-30.
3. A. Domján, G. Erdődi, P. Mezey, B. Iván, M. Wilhelm, R. Graf, H. W. Spiess, J. Gutmann: Structure and Morphology of the Amphiphilic Conetworks: NMR and X-Ray Scattering Studies
International Symposium on Polymer Conetworks, Gels and Membranes, Budapest, September 11-13, 2005

4. P. Mezey, A. Domján, B. Iván, R. Thomann, R. Mülhaupt: Morphology Studies and Potential Applications of Poly(*N,N*-dimethylacrylamide)-*l*-polyisobutylene Amphiphilic Polymer Conetworks
International Symposium on Polymer Conetworks, Gels and Membranes, Budapest, September 11-13, 2005

5. Mezey P., Domján A., Iván B.: Poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén amfifil polimer kotérhálók szintézise és nanoreaktorként történő alkalmazásuk
Doktoranduszok Fóruma, Debrecen, 2006. április 4.

6. Mezey P., Domján A., Iván B., R. Thomann, R. Mülhaupt: Poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén amfifil polimer kotérhálók szerkezetének vizsgálata és nanoreaktorként történő alkalmazásuk
IX. Doktori Kémiai Iskola, Tahi, 2006. április 24-25.

7. P. Mezey, A. Domján, B. Iván, R. Thomann, R. Mülhaupt: Morphology Studies and Potential Applications of Poly(*N,N*-dimethyl -acrylamide)-*l*-polyisobutylene Amphiphilic Polymer Conetworks,
1st European Chemistry Congress, August 27-31, 2006

8. P. Mezey, A. Domján, B. Iván, R. Thomann, R. Mülhaupt: Novel organic-inorganic nanohybrids based on poly(*N,N*-dimethyl acrylamide)-*l*-polyisobutylene amphiphilic polymer conetworks
European Polymer Congress, Portoroz, 2-6 July, 2007

9. P. Mezey, A. Domján, B. Iván, R. Thomann, R. Mülhaupt: Nanohybrid materials based on poly(*N,N*-dimethylacrylamide)-*l*-polyisobutylene amphiphilic conetworks
IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization, Kloster Banz, September 9-11, 2007

10. P. Mezey, A. Domján, B. Iván, R. Thomann, R. Mülhaupt: New nanohybrids from poly(*N,N*-dimethylacrylamide)-*l*-polyisobutylene amphiphilic conetworks
9th Conference on Colloid Chemistry, Siófok, 3-5 October, 2007

11. Erdődi G., Fodor Cs. Groh W. P., Haraszti M., Iván B., Kali G., Mezey P., Pálfi V., Soltész A., Szabó L. S., Szanka I., Szarka Gy., Verebélyi K.: Új nanoszerkezetű polimer rendszerek, mint új nanohibrid anyagok platformja
A Magyar Tudomány Ünnepe 2007, Budapest, 2007. november 14.
12. Erdődi G., Fodor Cs. Groh W. P., Haraszti M., Hellner Á., Iván B., Kali G., Kasza Gy., Mezey P., Pálfi V., Soltész A., Szabó L. S., Szanka I., Szarka Gy., Verebélyi K.:
Nanoszerkezetű polimereken alapuló új nanohibrid anyagok
ELTE Innovációs Nap, Budapest, 2008. február 5.
13. P. Mezey, A. Domján, B. Iván, R. Thomann, R. Mülhaupt: Poly(*N,N*-dimethyl acrylamide)-*l*-polyisobutylene amphiphilic polymer conetworks and nanomaterials thereof
Polymer Networks Group Conference, Larnaca, Cyprus, 22-26 June, 2008
14. Mezey P., Domján A., Iván B., R. Thomann, R. Mülhaupt: Amfifil kotérhálón alapuló szerves-szervetlen nanohibrid anyagok
MTA Kémiai Kutatóközpont, Kutatóközponti Tudományos Napok, Budapest, 2008. december 3-5.
15. P. Mezey, A. Domján, B. Iván, R. Thomann, R. Mülhaupt: Silver nanoparticle containing poly(*N,N*-dimethyl acrylamide)-*l*-polyisobutylene amphiphilic polymer conetworks
238th ACS National Meeting, Washington, DC, USA, August 16-20, 2009